

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:  
14 September 2000 (14.09.00)

International application No.:  
PCT/JP99/01083

Applicant's or agent's file reference:  
PCT-61

International filing date:  
05 March 1999 (05.03.99)

Priority date:

Applicant:  
ECHIGO, Mitsuaki et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
30 August 1999 (30.08.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

: D&T  
 4T  
**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

# PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference <b>PCT-61</b>	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. <b>PCT/JP99/01083</b>	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) <b>05 March 1999 (05.03.99)</b>	Priority date ( <i>day/month/year</i> )
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC <b>C10K 3/04, C01B 3/58, H01M 8/06, B01J 23/40</b>		
Applicant <b>OSAKA GAS CO., LTD.</b>		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of <u>7</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items: <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priority</li> <li>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</li> </ul>	

Date of submission of the demand <b>30 August 1999 (30.08.99)</b>	Date of completion of this report <b>19 January 2000 (19.01.2000)</b>
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/01083

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages 1-2,5,7,9-17, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 3,4,6,8, filed with the letter of 04 January 2000 (04.01.2000)
- ☒ the claims:  
pages 3,5,7-9, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 1,2,4,6, filed with the letter of 04 January 2000 (04.01.2000)
- ☒ the drawings:  
pages 1, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 10,11
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/01083

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 04 FEB 2000

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 PCT-61	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/01083	国際出願日 (日.月.年) 05.03.99	優先日 (日.月.年)
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C10K3/04, C01B3/58, H01M8/06, B01J23/40		
出願人 (氏名又は名称) 大阪瓦斯株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 7 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 30.08.99	国際予備審査報告を作成した日 19.01.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 修	4V 7106
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-2, 5, 7, 9-17 ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 3, 4, 6, 8 ページ、 04.01.00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 3, 5, 7-9 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 1, 2, 4, 6 項、 04.01.00 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1 図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 10, 11 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 - 9	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1 - 9	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1 - 9	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

## (ロ) メタネーター使用除去の問題点

この技術にあつては、改質ガスの様に処理対象ガスに二酸化炭素が共存している場合には、一酸化炭素のメタン化だけでなく、二酸化炭素のメタン化も非常に起こりやすい。このため、二酸化炭素のメタン化による水素ロスを抑えつつ、一酸化炭素を充分に除去するには、改質ガス中に共存する二酸化炭素を先に吸着除去する必要があるため、システムが複雑になる。

## 発明の開示

本発明は、このような課題に対処すべくなされたものであり、その目的は、天然ガスやメタノール等の燃料を改質した際に得られる改質ガスのような、水素リッチな処理対象ガス中に含まれる千ppm～数%の一酸化炭素を、水素を必要以上にロスすることなく（水素の消費を極力抑えながら）、また、二酸化炭素、メタンが共存している状態でも非常に効果的に、例えば、数十ppm（好ましくは10ppm）以下まで低減、除去できる一酸化炭素除去技術を得ることにある。

この目的を達成するための本発明による、水素を含有する処理対象ガスから、前記処理対象ガス中に含有される一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去システムの特徴構成は、一酸化炭素を除去するCO除去器を2段備え、1段目の第1CO除去器で一酸化炭素を触媒反応によりメタン化によって除去し、2段目の第2CO除去器で、残余の一酸化炭素を酸化剤の添加を伴った触媒反応により主に酸化によって除去することにある。

本願の一酸化炭素除去システムは、第1CO除去器と第2CO除去器とを記載順に備えた2段構成とされており、一酸化炭素を含む処理対象ガスが、第1CO除去器、第2CO除去器の順に送りこまれ、第2CO除去器から一酸化炭素を除去された処理対象ガスを得ることができる。

ここで、第1CO除去器における一酸化炭素の除去は、触媒反応によるメタン化除去であり、第2CO除去器に於けるそれは、酸化剤添加を伴った触媒反応による酸化除去を主としている。

従って、この除去過程においては、第1CO除去器においては、周囲にある水素を利用して一酸化炭素のメタン化を促して一酸化炭素を除去するため、酸化剤



を必要としない。この触媒反応にあっては、処理対象ガス中の大部分（過半以上）の一酸化炭素をメタン化して除去するようにできる。

次に、第2 CO 除去器においては、酸化剤の添加を伴って触媒反応により、残余の一酸化炭素を主に酸化除去するが、この場合、処理すべき一酸化炭素量が少  
5 なくなっているため、処理対象ガスに添加すべき酸化剤の量を抑えて、残余の一酸化炭素をほぼ全量、除去することが（例えば、数 ppm オード以下まで）できる。

従って、この一酸化炭素除去システムにあっては、除去にあたって必要となる酸化剤の量を、第1 CO 除去器に流入する一酸化炭素量に対して、その等量以下  
10 に抑えることも可能となり、結果的に燃焼により消費される有用な水素の量を抑えて、一酸化炭素が含まれない処理対象ガスを得ることができる。

ここで、このような除去方式は、処理対象ガス中に、二酸化炭素がある程度（例えば20%）含まれている場合にも、そのまま適応することができる。このことは、本願の大きな特徴である。

さて、上記の一酸化炭素除去システムにあって、前記第1 CO 除去器に、Ru、Pt、Rh、Pd 等から選択された一種以上の、一酸化炭素をメタン化することが  
15 できる一酸化炭素メタン化能を備えた第1 金属触媒を備えたとともに、この第1 金属触媒による一酸化炭素のメタン化反応に必要な温度に触媒反応部を維持する第1 触媒反応条件設定機構を備え、

前記第2 CO 除去器に、Ru、Pt、Rh、Pd 等から選択された一種以上の、一酸化炭素を酸化することができる一酸化炭素酸化能を備えた第2 金属触媒を備  
20 えたとともに、この第2 金属触媒による一酸化炭素の酸化反応に必要な温度に触媒反応部を維持する第2 触媒反応条件設定機構と、前記酸化反応に必要な前記酸化剤を添加量調整を伴って供給する酸化剤供給機構とが、備えられることが好ましい。  
25

このシステムにあっては、第1 CO 除去器における反応と、第2 CO 除去器における反応とは、共に金属触媒によるものとするが、異なった触媒反応となる。

即ち、第1 CO 除去器にあっては、第1 金属触媒を使用して、第1 触媒反応条件設定機構により、これがメタン化を起こす触媒反応状態とすることにより、

いても、この成分の処理を伴うことなく、発生させることができる。

さらに、この第1工程において、第1金属触媒と前記処理対象ガスとの触媒反応に於ける反応温度を、二酸化炭素のメタン化を抑制し、且つ、一酸化炭素のメタンを進めることができる温度に制御し、この工程を経た処理対象ガスの一酸化炭素濃度を、少しでも低減できれば効果があるが、特に、第1工程に投入される一酸化炭素量の70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下に制御することが好ましい。例えば、50%以下にすると、第2工程でのCO酸化に伴う水素ロスを抑えられるとともに、酸化に伴う発熱量も低減できるため、反応器の温度コントロールが容易になり、COの酸化が確実にできる。

一酸化炭素に対するメタン化能を有する触媒にあつては、二酸化炭素のメタン化も発生しやすいが、この反応を抑えることで、水素の消費を必要最小限に抑えることができる。さらに、第1工程から排出される一酸化炭素濃度を所定量以下とすることにより、第2工程で、容易、確実に酸化反応で一酸化炭素を除去することが可能となり、必要となる酸化剂量も抑えられる。

ここで、前記第1工程で使用する第1金属触媒が、Ru、Pt、Rh、Pdから選択される一種以上であり、第1工程において前記第1金属触媒により一酸化炭素のメタン化が起こる温度に触媒反応部を維持することが好ましい。これらの触媒は、一酸化炭素をメタン化できるからである。

さらに詳細には、前記第1金属触媒として、担体に、Ru、Pt、Rh、Pdから選択される一種以上の金属を0.1~5wt%（さらに好ましくは0.5~5wt%）担持した高担持金属触媒を使用することが好ましい。この場合、金属の担持量が0.1wt%よりも低いとメタン化活性が低下しやすく、5wt%よりも高くてもメタン化活性の著しい向上は図れない。

次に、前記第2工程で使用する第2金属触媒が、Ru、Pt、Rh、Pdから選択される一種以上であり、第2工程において酸化剤を伴った前記第2金属触媒により一酸化炭素の酸化が起こる温度に触媒反応部を維持することが好ましい。

これらの触媒は、先に説明したように、一酸化炭素のメタン化を起こすが、同時に、酸化剤が多い状態（酸化雰囲気）で、比較的低温の状態にあつては、一酸化炭素を主に酸化する触媒として働く。従って、このような金属を本願の目的に

に設定してメタン化することが好ましい。

- このようにすると、先にも示したように、所定温度以上（160℃以上）とすることで、ある程度のメタン化反応を起こさせながら、所定温度以下（240℃以下）とすることで、水素の消費が起こりやすい二酸化炭素のメタン化を充分に抑制することができる。この上限温度は、200℃としておくとともに好ましい。

ここでは、メタン化反応として、比較的低いこのような温度域を採用することとなるため、前記第1金属触媒として、Ruを含む触媒を採用することが、触媒反応性の点から好ましい。

## 10 図面の簡単な説明

第1図は、第1の実施例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本願の一酸化炭素除去システムの使用実施の形態を一例として記載する。

- 15 一酸化炭素変成反応器から、一酸化炭素を比較的多量である約6000ppm～1wt%含む、処理対象ガスを第1CO除去器（高担持金属触媒を内部に備える）に導く。この処理対象ガスは酸化剤成分（例えば酸素）を殆ど含まない。

- 次に、第1CO除去器から排出される処理済の処理対象ガスを、第2CO除去器に導く。この第2CO除去器（低担持金属触媒を内部に備える）では、第1CO除去器でわずかに残った一酸化炭素に対して、酸化剤として[O<sub>2</sub>]/[CO]比が0.5～4.5となるような空気もしくは酸素のみを添加し、比較的低温側で反応させる。この場合、第2CO除去器と第1CO除去器との間に、COセンサ等を備えておき、このセンサの検出値にしたがって、酸化剤の投入量を制御すればよい。

- 25 高担持金属触媒とは、Ru、Pt、Rh、Pdから選択された一種以上の金属をアルミナ担体に0.5～5wt%担持した触媒であり、低担持金属触媒とは、Ru、Pt、Rh、Pdから選択された一種以上の金属をアルミナ担体に、0.1～2wt%担持した触媒である。

それぞれの触媒反応におけるGHSV (Gas Hourly Space

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 水素を含有する処理対象ガスから、前記処理対象ガス中に含有される一酸化炭素を除去する一酸化炭素除去システムであって、
- 5 一酸化炭素を除去するCO除去器を2段備え、1段目の第1CO除去器で一酸化炭素を、Ru、Pt、Rh、Pdの一種以上より選択され、一酸化炭素をメタン化できる一酸化炭素メタン化能を備えた第1金属触媒による触媒反応によりメタン化によって除去し、2段目の第2CO除去器で、残余の一酸化炭素を酸化剤の添加を伴って触媒反応により主に酸化によって除去する一酸化炭素除去システム。
- 10 2. (補正後) 前記第1CO除去器に前記第1金属触媒を備えるとともに、前記第1金属触媒による一酸化炭素のメタン化反応に必要な温度に触媒反応部を維持する第1触媒反応条件設定機構を備え、
- 前記第2CO除去器に、一酸化炭素を酸化できる一酸化炭素酸化能を備えた第2金属触媒を備えるとともに、前記第2金属触媒による一酸化炭素の酸化反応に必要な温度に触媒反応部を維持する第2触媒反応条件設定機構と、前記酸化反応に必要な前記酸化剤を添加量調整を伴って供給する酸化剤供給機構とが、備えられる請求項1記載の一酸化炭素除去システム。
- 15 3. 前記処理対象ガスが、炭化水素、アルコール、ナフサ、灯油等の燃料を改質した改質ガスで、燃料電池に燃料ガスとして供給される改質ガスである請求項1、2に記載の一酸化炭素除去システム。
- 20 4. (補正後) 水素を含有する処理対象ガスから、一酸化炭素を除去する一酸化炭素の除去方法であって、
- 前記処理対象ガスを、第1工程において、Ru、Pt、Rh、Pdの一種以上より選択され、一酸化炭素をメタン化することができる一酸化炭素メタン化能を備えた第1金属触媒と、前記第1金属触媒により一酸化炭素のメタン化が起こる温度で接触させて、処理対象ガス中の前記一酸化炭素をメタン化して除去する第1工程と、
- 25 前記第1工程を経た処理対象ガスを酸化剤とともに、一酸化炭素を酸化するこ

とができる一酸化炭素酸化能を備えた第2金属触媒と接触させて、残余の一酸化炭素を主に酸化によって除去する第2工程とを備えた一酸化炭素の除去方法。

5. 前記第1工程において、前記第1金属触媒と前記処理対象ガスとの触媒反

5

10

15

20

25

応に於ける反応温度を、二酸化炭素のメタン化を抑制し、且つ、一酸化炭素のメタン化を進めることができる温度に制御し、この工程を経た処理対象ガスの一酸化炭素濃度を、前記第1工程に投入される一酸化炭素濃度の50%以下に制御する請求項4記載の一酸化炭素の除去方法。

- 5 6. (補正後) 前記第2工程で使用する第2金属触媒が、Ru、Pt、Rh、Pdから選択される一種以上であり、

第2工程において、酸化剤を伴った前記第2金属触媒により一酸化炭素の酸化が起こる温度に、触媒反応部を維持する請求項4、5のいずれか1項に記載の一酸化炭素の除去方法。

- 10 7. 前記第2工程で、総量として供給される酸化剤量が、前記第1工程に導入される処理対象ガスに含まれる一酸化炭素量に対して、酸素換算で3当量未満である請求項4、5、6のいずれか1項に記載の一酸化炭素の除去方法。

8. 前記第2工程で、総量として供給される酸化剤量が、前記第1工程に導入される処理対象ガスに含まれる一酸化炭素量に対して、酸素換算で当量未満である請求項4、5、6のいずれか1項に記載の一酸化炭素の除去方法。

- 15 9. 前記水素を含有する処理対象ガスが、燃料電池に燃料ガスとして供給される改質ガスである請求項4～8のいずれか1項に記載の一酸化炭素の除去方法。

10. (削除)

11. (削除)

20

25

can be a useful fuel will be lost by combustion.

(b) problem with removal using methanator

5           With this technique, if the treatment-object gas contains also carbon dioxide as is the case with a reformed gas, methanation of carbon dioxide, in addition to that of carbon monoxide, tends to occur with very high likelihood. For this reason, if carbon monoxide is to be removed sufficiently while restricting loss of hydrogen due to methanation of carbon dioxide, it is  
10       necessary to first absorb and remove the carbon dioxide also present in the reformed gas, so that the system required for this tends to be complicated.

#### DISCLOSURE OF THE INVENTION

15           The present invention has been made in order to solve the above-described problems, and its object is to obtain a carbon-monoxide removing technique capable of very effectively reducing/removing carbon monoxide present at one thousand of ppm to several % in a hydrogen-rich treatment-object gas such as a reformed gas obtained when reforming a fuel as natural  
20       gas, methanol, etc. to a concentration of several tens of ppm (preferably 10 ppm) or lower without more than necessary loss of hydrogen, even when carbon dioxide, methane are co-existent.

          For accomplishing this object, according to characterizing features of the present invention, a system for removing carbon monoxide from a  
25       hydrogen-containing treatment-object gas comprises two stages of CO removers for removing carbon monoxide, the first-stage CO remover removing a portion of the carbon monoxide by methanation thereof through a catalyst reaction, the second-stage CO remover removing the remaining portion of the carbon monoxide mainly by oxidation thereof through a  
30       further catalyst reaction involving addition of an oxidizing agent.

The carbon monoxide removing system of the invention includes two stages of first CO remover and second CO remover which are disposed in the mentioned order, so that the treatment-object gas containing carbon monoxide is fed first into the first CO remover and then into the second CO  
5 remover, whereby treatment-object gas having its carbon monoxide content removed is obtained from the second CO remover.

In the above, the removal of carbon monoxide by the first CO remover is methanation removal using catalyst reaction and that by the second CO remover is mainly oxidation removal using catalyst reaction  
10 involving addition of an oxidizing agent.

Accordingly, in this removing process, at the first CO remover, by using hydrogen present in the surrounding, methanation of carbon monoxide is promoted for removal of the carbon monoxide, so that no oxidizing agent is required. By this catalyst reaction, a major part (more than half) of carbon  
15 monoxide present in the treatment-object gas may be methanated to be removed.

Subsequently, at the second CO remover, the remaining portion of the carbon monoxide is removed mainly through oxidation thereof by a catalyst reaction involving addition of an oxidizing agent. In this case, since  
20 the amount of the carbon monoxide to be disposed of has already been reduced, the remaining amount of carbon monoxide can be substantially entirely removed (to a concentration of several ppm approximately, for instance) with restricting the amount of the oxidizing agent to be added to the treatment-object gas.

Therefore, with this carbon-monoxide removing system, it is possible to restrict the amount of the oxidizing agent required for the removal to be smaller than the equivalent of the carbon monoxide entering the first CO remover. As a result, treatment-object gas free from carbon  
25 monoxide may be obtained with limiting the amount of useful hydrogen to be consumed in the combustion.  
30



Such removing system as described above may be applied as it is to a case where the treatment-object gas contains a certain amount (e.g. 20%) of carbon dioxide. This is a major characterizing feature of the present invention.

5            Preferably, in the carbon-monoxide removing system described above, the first CO remover includes a first metal catalyst comprising one or more kinds selected from the group consisting of Ru, Pt, Rh, Pd, Ni, etc and capable of methanating carbon monoxide and a first-catalyst reaction condition setting mechanism for maintaining a catalyst reaction portion of  
10 the remover at a temperature required for methanation reaction of the carbon monoxide by the first metal catalyst; and

             the second CO remover includes a second metal catalyst comprising one or more kinds selected from the group consisting of Ru, Pt, Rh, Pd, etc. and capable of oxidizing the carbon monoxide, a second-catalyst reaction  
15 condition setting mechanism for maintaining a catalyst reaction portion of the remover at a temperature required for the oxidation reaction of the carbon monoxide by the second metal catalyst, and an oxidizing-agent supplying mechanism for supplying the oxidizing agent required for the oxidation reaction with adjustment of its addition amount.

20            With this system, both of the reaction at the first CO remover and that at the second CO remover involve metal catalysts, but different catalyst reaction from each other.

             That is to say, at the first CO remover, the first metal catalyst is employed and the first-catalyst reaction condition setting mechanism is  
25 provided for providing the catalyst reaction condition for causing the methanation thereof, whereby the methanation of carbon monoxide is promoted to ensure its treatment amount.

             On the other hand, at the second CO remover, the oxidizing agent required for the oxidation of the carbon monoxide is supplied from the  
30 oxidizing-agent supplying mechanism and also with the second-catalyst

agent required may also be reduced.

5 Preferably, in the first step, a first metal catalyst comprising one or more kinds selected from the group consisting of Ru, Pt, Rh, Pd, Ni is employed and a catalyst reaction portion is maintained at a temperature where methanation of carbon monoxide takes place by the first metal catalyst. This is because these catalysts are capable of methanation of carbon monoxide.

10 More particularly, it is preferred that the first metal catalyst be a high quantity metal supported catalyst comprising the one or more kinds selected from the group consisting of Ru, Pt, Rh, and Pd by 0.1 to 5 wt.% (more preferably 0.5 to 5 wt.%) supported on a catalyst support. In this if the metal content is lower than 0.1 wt.%, the methanation activity tends to be reduced. Whereas, if it exceeds 5 wt.%, no significant improvement in the methanation activity can be achieved.

15 Next, in the second step, a second metal catalyst comprising one or more kinds selected from the group consisting of Ru, Pt, Rh, and Pd is employed and a catalyst reaction portion is maintained at a temperature where oxidation of carbon monoxide takes place by the second metal catalyst involving addition of an oxidizing agent.

20 The catalysts, as described hereinbefore, cause methanation of carbon monoxide. But, at the same time, in the presence of a large amount of oxidizing agent (oxidizing atmosphere) and at a relatively low temperature, they act as catalysts for mainly oxidizing carbon monoxide. Accordingly, by using such metal as the second metal catalyst suitable for  
25 the object of the present invention, the reaction at its catalyst reaction portion is controlled to be limited to an oxidation reaction mainly. Whereby, the remaining portion of the carbon monoxide may substantially entirely be oxidized and removed.

30 More particularly, it is preferred that the second metal catalyst be a low quantity metal supported catalyst comprising the one or more kinds

monoxide as methane. In doing this, it is preferred that the methanation reaction be effected with setting the methanation reaction temperature higher than 160°C and lower than 240°C.

5 With this, by setting the temperature higher than a predetermined temperature (higher than 160°C), the methanation reaction will proceed to a certain degree, whereas by setting also this temperature lower than a predetermined temperature (lower than 240°C), it is possible to sufficiently restrict occurrence of methanation of carbon dioxide which tends to involve consumption of hydrogen. More preferably, the upper-limit temperature is  
10 set at 200°C.

In this case, such relatively low temperature range is employed for the methanation reaction. Therefore, it is preferred that from the view point of catalyst reactivity, the first metal catalyst comprise at least one or  
15 more of Ru and Ni.

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

Fig. 1 is a view showing a first embodiment.

## 20 BEST MODE OF EMBODYING THE INVENTION

An example of mode of using a carbon-monoxide removing system according to the present invention will be described.

25 From a carbon-monoxide shift converter, a treatment-object gas which contains a relatively large amount, i.e. about 6000 ppm to 1 wt.%, of carbon monoxide is guided to a first CO reactor (incorporating a "high quantity metal supported catalyst"). Generally, this treatment-object gas contains no oxidizing component (oxygen).

30 Next, the treated treatment-object gas discharged from the first CO remover is guided to a second CO remover. In this second CO remover

What is claimed is:

1. A system for removing carbon monoxide from a hydrogen-containing treatment-object gas;

5 wherein the system comprises two stages of CO removers for removing carbon monoxide, the first-stage CO remover removing a portion of the carbon monoxide by methanation thereof through a catalyst reaction, the second-stage CO remover removing the remaining portion of the carbon monoxide mainly by oxidation thereof through a further catalyst reaction  
10 involving addition of an oxidizing agent.

2. The system for removing carbon monoxide, according to claim 1, wherein the first CO remover includes a first metal catalyst capable of methanating carbon monoxide and a first-catalyst reaction condition setting  
15 mechanism for maintaining a catalyst reaction layer of the remover at a temperature required for methanation reaction of the carbon monoxide by the first metal catalyst; and

the second CO remover includes a second metal catalyst capable of oxidizing the carbon monoxide, a second-catalyst reaction condition setting  
20 mechanism for maintaining a catalyst reaction layer of the remover at a temperature required for the oxidation reaction of the carbon monoxide by the second metal catalyst, and an oxidizing-agent supplying mechanism for supplying the oxidizing agent required for the oxidation reaction with adjustment of its addition amount.

25 3. The system for removing carbon monoxide, according to claim 1 or 2, wherein said treatment-object gas is a reformed gas obtained by reforming of fuel such as hydrocarbon, alcohol, naphtha, kerosene to be supplied as a fuel gas to a fuel cell.

30

4. A method of removing carbon monoxide from a hydrogen-containing treatment-object gas comprising:

5 a first step of causing the treatment-object gas to contact a first metal catalyst capable of methanating carbon monoxide so that a portion of the carbon monoxide is removed through its methanation; and

10 a second step of causing the treatment-object gas from the first step together with an oxidizing agent to contact a second metal catalyst capable of oxidizing carbon monoxide so that the remaining portion of carbon monoxide is removed mainly through its oxidation.

15 5. The method of removing carbon monoxide, according to claim 4, wherein in the first step, a reaction temperature of catalyst reaction between the first metal catalyst and the treatment-object gas is controlled to a temperature at which methanation of carbon monoxide may be promoted with restricting methanation of carbon dioxide, so as to reduce the carbon monoxide concentration of the treatment-object gas to 50% or lower of the original carbon monoxide concentration of the gas charged into this first step.

20 6. The method of removing carbon monoxide, according to claim 4 or 5, wherein in the first step, the first metal catalyst comprising one or more kinds selected from the group consisting of Ru, Pt, Rh, Pd, Ni is employed and

25 in the first step, a catalyst reaction layer is maintained at a temperature where methanation of carbon monoxide takes place by the first metal catalyst;

in the second step, the second metal catalyst comprising one or more kinds selected from the group consisting of Ru, Pt, Rh, and Pd is employed; and

30 in the second step, a catalyst reaction layer is maintained at a

temperature where oxidation of carbon monoxide takes place by the second metal catalyst involving addition of an oxidizing agent.

7. The method of removing carbon monoxide, according to claim 4, 5 or 6, wherein the total amount of the oxidizing agent supplied at the second step is below 3 chemical equivalents in oxygen conversion relative to the amount of carbon monoxide originally contained in the treatment-object gas introduced in the first step.

8. The method of removing carbon monoxide, according to claim 4, 5 or 6, wherein the total amount of the oxidizing agent supplied at the second step is below the chemical equivalent in oxygen conversion relative to the amount of carbon monoxide originally contained in the treatment-object gas introduced in the first step.

9. The method of removing carbon monoxide, according to any one of claims 4-8, wherein said hydrogen-containing treatment-object gas comprises a reformed gas supplied to a fuel cell as a fuel gas.

10. A method of removing carbon monoxide from a hydrogen-containing treatment-object gas;

wherein the treatment-object gas is exposed to a first metal catalyst capable of methanating carbon monoxide so as to remove the carbon monoxide as methane, during which the methanation reaction is effected with setting the methanation reaction temperature higher than 160°C and lower than 240°C.

11. The method of removing carbon monoxide, according to claim 10, wherein said first metal catalyst comprises at least one of Ru and Ni.

PCT

EP

US

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)

[PCT 18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 PCT-61	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/01083	国際出願日 (日.月.年) 05.03.99	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 大阪瓦斯株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT 18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C10K3/04, C01B3/58, H01M8/06, B01J23/40

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>°</sup> C10K3/04, C01B3/58, H01M8/06, B01J23/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y X	J P, 51-1675, B (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 19. 1月. 1976 (19. 01. 76) (ファミリーなし)	1-6 10-11
Y	J P, 10-212104, A (旭化成工業株式会社) 11. 8月. 1998 (11. 08. 98) & WO, 98/02377, A 1	1-9
Y	J P, 6-220468, A (ヴィッカーズ シップビルディング アンド エンジニアリング リミテッド) 9. 8月. 1994 (09. 08. 94) & GB, 2272430, A	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 06. 99

国際調査報告の発送日

06.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 修

4V

7106

電話番号 03-3581-1101 内線 3483





C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-29804, A (トヨタ自動車株式会社) 3. 2月. 1998 (03. 02. 98) (ファミリーなし)	1-9
Y	JP, 10-29803, A (旭化成工業株式会社) 3. 2月. 1 998 (03. 02. 98) (ファミリーなし)	1-9
Y	JP, 9-266005, A (株式会社東芝) 7. 10月. 199 7 (07. 10. 97) (ファミリーなし)	1-9
Y	JP, 9-131531, A (出光興産株式会社) 20. 5月. 1 997 (20. 05. 97) (ファミリーなし)	1-9
Y	JP, 8-133702, A (株式会社エクォス・リサーチ) 2 8. 5月. 1996 (28. 05. 96) (ファミリーなし)	1-9 —